ÜBER KOHLENSTOFFSIEBENRINGE AUS DIAZOESSIGESTER UND O-XYLOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 8. MAI 1913

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

KARL SATOR

AUS

WÜRZBURG.

WÜRZBURG

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS

1913.

Referent:
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Eduard Buchner.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Würzburg in der Zeit vom April 1911 bis März 1913 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Buchner ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Kurze Übersicht der in vorliegender Arbeit beschriebenen Körper 9

Theoretischer Teil.

Einleitung 12
Die Kondensation 15
Das bicyklische Produkt 16
Überführung in Benzolderivate 18
o-Methylhydrozimtsäure 24
Siebenringderivate 26

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diazoessigesters 31
Darstellung des Kondensationsprodukts 31
Verseifung des Äthylesters 35
Verseifung des Methylesters 36
Orthomethylhydrozimtsäure 38
Methylester und Ammoniak 41
3-4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Schwefelsäure . . 43
3-4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Natronlauge . . 44
Verhalten des 3-4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamids gegen Wasser bei höherer Temperatur 45
3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure 45
Reduktion der Δ-isomeren 3-4-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäuren mit Wasserstoff und Platin 50

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Kurze Übersicht der in vorliegender Arbeit beschriebenen Körper 9

Theoretischer Teil.

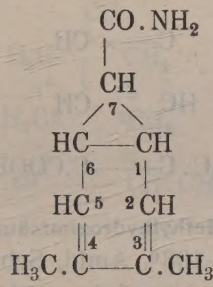
Einleitung 12
Die Kondensation 15
Das bicyklische Prinzip 16
Überführung in Benzolderivate 18
α-Methylhydrozimtsäure 24
Stellungsisomerie 26

Experimenteller Teil.

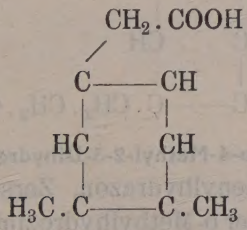
Darstellung des Diazoessigesters 31
Darstellung des Kondensationsproduktes 31
Verseifung des Äthylesters 35
Veresterung der Tetrahydrosäure 36
Oxydation der Tetrahydrosäure 38
Methylester und Ammoniak 41
3,4-Dimethylhexandicarbonsäure und Schwefelsäure 43
3,4-Dimethylhexandicarbonsäureamid und Natronlauge 44
Verhalten des 3,4-Dimethylhexandicarbonsäureamids gegen
Wasser bei höherer Temperatur 45
3,4-Dimethylcyclohexyl-1-essigsäure 45
Reduktion der 4-Ketone zu 3,4-Dimethylcyklohexylhexandicarbon-
säuren mit Wasserstoff und Platin 50

Kurze Übersicht
der in vorliegender Arbeit beschriebenen Körper.

1. 3, 4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid,
Schmp. 155—156°.
(Aus dem bei 115—120° dargestellten Kondensationsprodukt mittels Ammoniak.)



2. 3, 4-Dimethylphenyl-1-essigsäure,
Schmp. 100°,[1]) Amid, Schmp. 172°.[2])



---

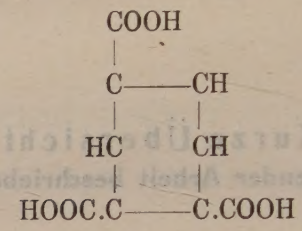
[1]) Ein konstanter Schmelzpunkt konnte nicht erhalten werden. Wahrscheinlich liegt er noch einige Grade über 100°.

[2]) Näheres über den Schmelzpunkt des Amids siehe: Experim. Teil, Seite 47.

3. Trimellithsäure,

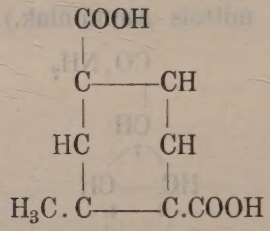
Schmp. 221°.[1])

(Aus 3, 4-Dimethylphenyl-1-essigsäure durch Oxydation mit Permanganat erhalten.)



4. 1-Methyl-2, 5-terephtalsäure,

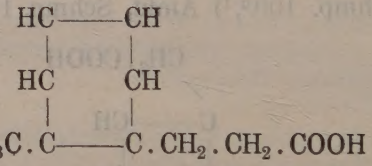
Schmp. 315—320°,[2]) Dimethylester, Schmp. 71—72°.



5. o-Methylhydrozimtsäure,

Schmp. 102—103°, Amid, Schmp. 112°.

(Aus dem Kondensationsprodukt mittels Ammoniak oder durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.)



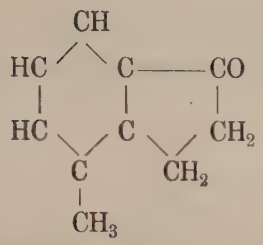
6. 1-Keto-4-Methyl-2-3-Dihydroinden,

Schmp. 98—99°, Phenylhydrazon, Zersetzungspunkt 138°.

(Zur Identifizierung der o-Methylhydrozimtsäure dargestellt.[3])

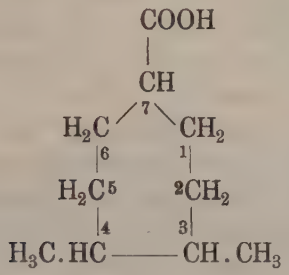
[1]) und [2]) Trimellithsäure sowohl, wie 1-Methyl-2-5-terephtalsäure konnten nicht rein erhalten werden, deshalb schmolz die Trimellithsäure unscharf bei 221°, die 1-Methyl-2-5-terephtalsäure bei 315°—320°.

[3]) Vergl. Ber. **25**, 2104.



7. **3, 4-Dimethylcykloheptancarbonsäure, flüssig,** Amid, Schmp. 155—156°.

(Aus dem öligen Gemenge Δ-isomerer 3, 4-Dimethylcyklo-heptatriëncarbonsäuren durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr.)



Theoretischer Teil.

Einleitung.

Die ersten eingehenden Untersuchungen über die Einwirkung von Diazoessigester auf aromatische Kohlenwasserstoffe gehen auf das Jahr 1885 zurück und wurden von Th. Curtius und E. Buchner ausgeführt.[1]) Ihr Hauptergebnis war die Feststellung, dass der Diazoessigesterrest = CH.COOR mit einem Molekül des aromatischen Kohlenwasserstoffs zusammentritt. Später gelang es E. Buchner und seinen Schülern, die anfänglich aufgetretenen Schwierigkeiten zu beheben und die Konstitution der Einwirkungsprodukte aus Diazoessigester und Benzol, Toluol, m- und p-Xylol zu erforschen.[2])

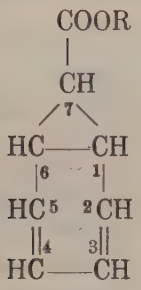
Diese Untersuchungen brachten Klarheit in die Art der Einwirkung des Diazoessigesters auf den aromatischen Kohlenwasserstoff. Sie zeigten, dass die beiden bei der Stickstoffabspaltung frei werdenden Valenzen im Diazoessigestermolekül sich an zwei benachbarte Kohlenstoffatome des aromatischen Kohlenwasserstoffs binden, wobei die zwischen beiden Kohlenstoffatomen bestehende Doppelbindung in eine einfache übergeht. Der entstehende Körper enthält einen Sechsring mit angelagertem Dreiring. Der gesättigte Kohlenwasserstoff, von dem der Körper sich

[1]) Ber. **18**, 2377 (1885).

[2]) Ber. **29**, 106 (1896); Ber. **30**, 632, (1897); Ber. **31**, 2241 (1898); Ber. **33**, 684 (1900); Ber. **34**, 982 (1901); Ber. **36**, 3509 (1903); Annalen d. Ch. **358**, 1 (1908); Ann. **377**, 259 (1910.)

ableitet, wurde von E. Buchner wegen seines engen Zusammenhangs mit dem Caron[1]) Norcaran[2]) genannt.

Bei Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol entsteht folgender Körper:



also ein Δ-2,4-Norcaradiën-7-carbonsäureester, dessen Konstitution durch eine Reihe von Argumenten gestützt ist.[3])

In gleicher Weise wie Benzol liess sich Toluol, m- und p-Xylol mit Diazoessigester kondensieren. Jedoch zeigte sich hiebei, dass der grösste Teil des Kondensationsproduktes nicht mehr Norcaradiënderivat war, sondern sich infolge seiner Unbeständigkeit bei höherer Temperatur bereits in Cycloheptatriënderivat umgelagert hatte.

Dieses kann sich aber, wie in früheren Arbeiten schon festgestellt wurde, wiederum umlagern unter Bildung von Isomeren, die sich nur durch die verschiedene Stellung ihrer Doppelbindungen von einander unterscheiden (sog. Δ-Isomere: Buchner und Delbrück, Ann. 358, 3 (1908)). Deshalb liess sich das Cycloheptatriënderivat nach Verseifung des Esters nur in schlechter Ausbeute als kristallinische Säure gewinnen. Ein grosser Teil blieb ein öliges Gemenge.

Da die Untersuchungen über die Einwirkung von Diazoessigester auf m- und p-Xylol[4]) über die Konstitution

---

[1]) Vergl. die Untersuchungen A. v. Baeyers über die Konstitution des Carons; Ber. **27**, 1915 (1894).

[2]) Ber. **33**, 3454 (1900).

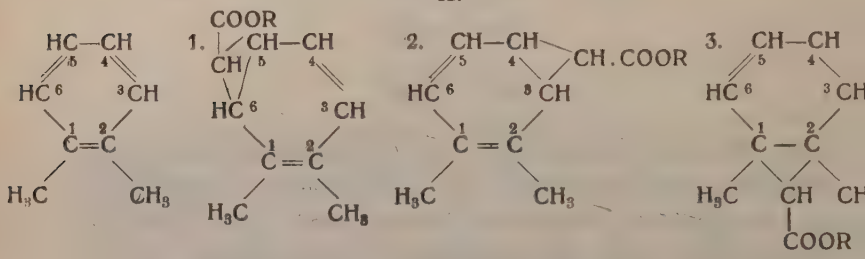
[3]) Ber. **31**, 108 (1896) und Ber. **34**, 995 (1901).

[4]) Ann. **358**, 1; Ann. **377**, 259.

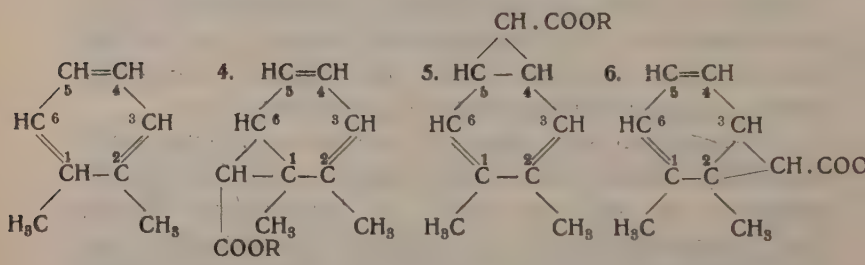
des Kondensationsproduktes schon Aufschluss gegeben haben, war aus Analogiegründen bei o-Xylol ein Körper zu erwarten, in dem der Diazoessigesterrest in möglichst symmetrische Stellung zu den beiden Methylgruppen eingetreten war.

Schreibt man für das o-Xylol die Kekulé'sche Formel an, so sind theoretisch 2 Reihen von Verbindungen möglich, je nachdem man für das o-Xylol Formel A oder B annimmt:

A.



B.



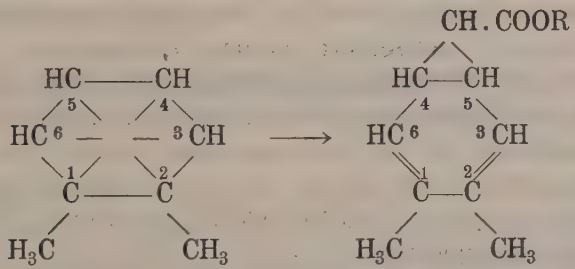
Von diesen 6 möglichen Formeln ist jedoch 1. identisch mit 2. und 4. mit 6.

Nun konnte bei Benzol, Toluol, m- und p-Xylol nicht beobachtet werden, dass der Eingriff in den aromatischen Kern an einem Kohlenstoffatom erfolgt, das schon einen Substituenten trägt, das also quartär gebunden würde. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung solcher quartärer Kohlenstoffatome ist nach allgemeiner Erfahrung sehr gering. Da nun bei Formel 3 zwei solche quartäre Kohlenstoffatome auftreten würden, ist sie auszuscheiden, ebenso die Formel 4, die ein quartäres Kohlenstoffatom enthält.

Die substituierten Methylgruppen üben auf den eintretenden Diazoessigesterrest eine abstossende Wirkung aus, sie suchen ihn also an eine Stelle des Benzolkerns zu dirigieren, die möglichst entfernt von ihnen ist.

Bei Formel 1 müsste angenommen werden, dass die Methylgruppe, die das Kohlenstoffatom 2 (vergl. das Formelbild) belastet, eine stärker abstossende Wirkung auf den eintretenden Diazoessigesterrest ausübt, wie die Methylgruppe des Kohlenstoffatoms 1. Da nun beide Methylgruppen hinsichtlich ihrer Stellung vollkommen gleichwertig sind, ist diese Annahme ziemlich unwahrscheinlich.

Dagegen ist bei Formel 5 die gleichstarke abstossende Wirkung der beiden Methylgruppen in Rechnung gezogen. Sie setzt aber voraus, dass dem o-Xylol gerade die Formel B zukommt. Diese Bedingung kann dadurch ausgeschaltet werden, dass man für das o-Xylol die zentrische Formel anwendet.



Es gehen hiebei also die zentral gerichteten Valenzen der Kohlenstoffatome 6, 1, 2 und 3 in 2 Doppelbindungen über.

Die Kondensation.

Die Einwirkung des Diazoessigesters auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe geht, nach den Ergebnissen der bisherigen Arbeiten zu schliessen, erst bei höherer Temperatur vor sich.

Wurde Diazoessigsäureäthylester mit o-Xylol erhitzt, so begann erst bei 142°, dem Siedepunkt des o-Xylols, eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Der auf diese Weise

erhaltene Äthylester bildete jedoch mit Ammoniak kein Amid, und liess sich mit Schwefelsäure auch bedeutend langsamer verseifen, wie der aus Diazoessigsäuremethylester und o-Xylol dargestellte Methylester, sodass in der Folge nur dieser verwendet wurde.

Als Grund für das verschiedene Verhalten beider Ester wurde von Buchner und Delbrück die Grösse des Äthylestermoleküls angegeben[1]), die ihn reaktionsträger macht.

In Übereinstimmung damit stehen die Versuche M. Meyers, der bei der Amidierung alkylierter Molonsäureester die Beobachtung machte, dass der Methylester einer Säure noch ein Amid zu bilden vermochte, der Äthylester dagegen nicht mehr[2]).

Bei Zimmertemperatur wirkt Diazoessigsäuremethylester auch bei tagelangem Stehen nicht merklich auf o-Xylol ein. Wenigstens konnte keine Abspaltung von Stickstoff beobachtet werden. Kondensationsversuche, die bei 115—120° ausgeführt wurden, lieferten nur geringe Mengen von Kondensationsprodukt, auch hier blieb die Hälfte des Diazoessigesters unverändert, dagegen verlief die Einwirkung bei der Siedetemperatur des o-Xylols (142°), in dem gewünschten Sinne. Es ergab sich hierbei eine Ausbeute von etwa 43% Methylester (berechnet auf Diazoessigsäuremethylester).

Das bicyklische Produkt.

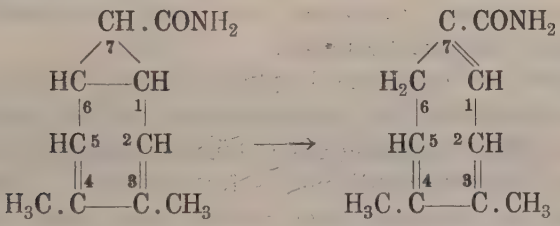
Das Kondensationsprodukt, das aus o-Xylol und Diazoessigester bei 115—120° erhalten wurde, war äusserlich nicht von dem bei Siedetemperatur des o-Xylols erhaltenen zu unterscheiden. Farbe, Geruch und Siedepunkt waren übereinstimmend. Jedoch liess sich aus ihm ein bicyklisches Produkt in verhältnismässig guter Ausbeute gewinnen, während im Ester, der bei der Siedetemperatur des o-Xylols

[1]) Ann. **358**, 16.
[2]) Monatshefte 27. 31 (1906).

dargestellt wurde, keine Spur des bicyklischen Körpers mehr vorhanden war.

Das bicyklische Produkt, das anfänglich wohl entsteht, ist bei Siedetemperatur des o-Xylols nicht mehr beständig, sondern lagert sich, wie dies schon in früheren Arbeiten von Buchner und seinen Schülern gezeigt wurde, unter Aufspaltung einer Bindung in ein Dimethylcykloheptatriënderivat um. 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid, in o-Xylol gelöst und 5 Stunden gekocht, war quantitativ umgewandelt worden.

Nimmt man an, dass diese Umlagerung in analoger Weise vor sich geht, wie bei der Norcaradiëncarbonsäure, so muss aus dem ⊿ 2,4-(3,4)-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid das ⊿ 7,2,4-(3,4)-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäureamid entstehen:



Diese beiden Körper unterscheiden sich einerseits darin, dass die einfache Bindung des Kohlenstoffatoms 1 und 6 im Dimethylnorcaradiënderivat in eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 7 im Dimethylcykloheptatriënderivat übergegangen ist, andererseits im Kohlenstoffatom 7 beider Körper. Diese ist im ersten Falle sekundär, im zweiten dagegen tertiär gebunden.

Nun haben E. Fischer und A. Dilthey[1]) an Benzoësäure- und Phenylessigester, sowie an alkylierten Malonestern gezeigt, dass solche Ester, deren Carboxylgruppe mit einem tertiären Kohlenstoffatom verknüpft ist, mit Ammoniak nur sehr langsam unter Amidbildung reagieren, während jene Ester, deren Carboxylgruppe mit einem

[1]) Ber. **35**, 844 (1902).

sekundären oder primären Kohlenstoffatom verbunden ist, mit Ammoniak leicht Amide bilden.

In der Tat liess sich durch wiederholtes Schütteln mit konzentriertem, wässrigen Ammoniak aus dem Gemenge von Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester und Dimethylcycloheptatriëncarbonsäureester, wie es bei der Kondensationstemperatur 115—120° erhalten wurde, das bicyklische Amid mit dem Schmelzpunkt 155°—156° in einer Ausbeute von etwa 18% gewinnen.

In der ammoniakalischen Mutterlauge befand sich noch ein anderes Amid, dessen Carboxylgruppe nach den obigen Ausführungen ebenfalls primär oder sekundär gebunden sein musste. Bei oft wiederholtem Umkristallisieren wurde sein Schmelzpunkt bei 112° gefunden. Wie später gezeigt wird, ist es das Amid der o-Methylhydrozimtsäure. Es hat also gesättigten Charakter, was sein Verhalten gegen Permanganat auch bestätigte.

Dass das erhaltene bicyklische Amid tatsächlich ein Nocaradiënderivat ist, geht einerseits daraus hervor, dass es in kalter, sodaalkalischer Lösung suspendiert grosse Mengen Permanganatlösung sofort entfärbt, andererseits gibt es mit konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristisch violettrote Farbe, was auch beim Norcaradiëncarbonsäureamid, beim 3-Methylnorcaradiëncarbonsäureamid und beim 2, 5-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid beobachtet wurde.[1]) Ferner stehen die Umlagerungen, die es beim Überhitzen mit Wasser und beim Verseifen erleidet, im Einklang mit den früheren Beobachtungen.

Ueberführung in Benzolderivate.

Wird das bicyklische Amid mit verdünnter Schwefelsäure verseift, so erhält man eine krystallinische Säure, die in sodaalkalischer Lösung in der Kälte gegen Permanganat beständig ist. Jedoch hatte die Säure einen sehr unscharfen Schmelzpunkt, ein Beweis dafür, dass ein Ge-

[1]) Ber. **36**, 3511 (1903). Ann. **377**; 274.

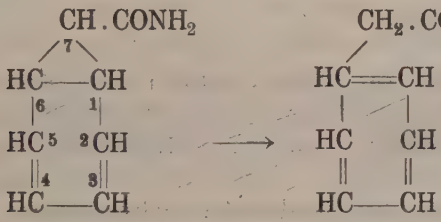
menge vorlag. Auch bei sehr oft wiederholtem Umkristallisieren liess sich kein einheitlicher Körper erhalten. Der anfängliche Schmelzpunkt von etwa 55° konnte zwar bis auf 100° gebracht werden, wo die Säure ziemlich scharf schmolz, doch dürfte der wirkliche Schmelzpunkt der Säure noch einige Grad höher liegen.

Nimmt man für das bicyklische Amid die Formel 5 (Seite 14) als die richtige an, so ist nach den bisherigen Erfahrungen nicht recht verständlich, warum die erhaltene Säure nicht einheitlich ist.

Bei den Arbeiten über Benzol, Toluol, m- und p-Xylol und Diazoessigester waren in diesem Punkte folgende Resultate erzielt worden:

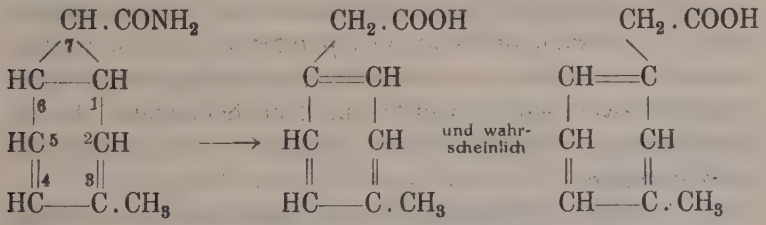
1. bei Benzol:

Aus ⊿-2,4-Norcaradiëncarbonsäureamid entstand Phenylessigsäure:



2. bei Toluol:

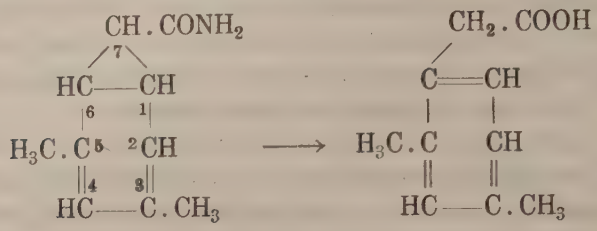
Aus ⊿-2,4-(3)-Methylnorcaradiëncarbonsäureamid entstand p-Tolylessigsäure und sehr wahrscheinlich auch m-Tolylessigsäure:



3. bei m-Xylol:

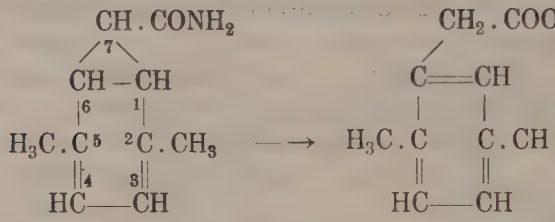
Aus ⊿-2,4-(3,5)-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid wurde 2,4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure erhalten. Das Auf-

treten der theoretisch möglichen 3,5-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure wurde nicht beobachtet:



4. bei p-Xylol:

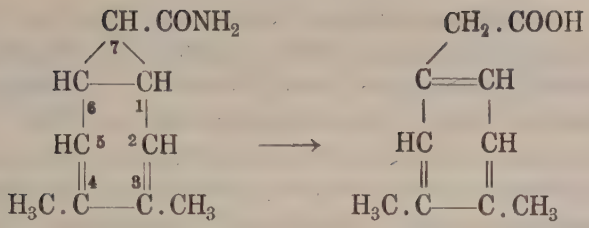
Aus Δ-2,4-(2,5)-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid entsteht 2,5-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure:



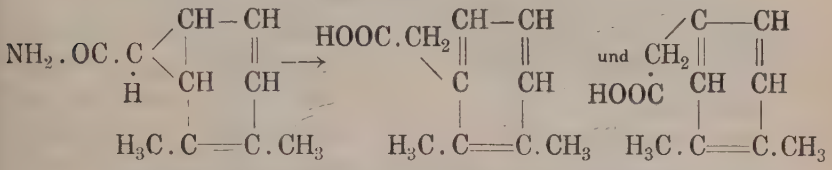
Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde also im Norcaradiënderivat entweder die Bindung 6,7 oder 7,1 gesprengt, wobei zwischen 6 und 1 eine doppelte Bindung zustande kam.

Bei dem Norcaradiënderivat aus Benzol war theoretisch nur eine gesättigte Säure zu erwarten, bei Toluol dagegen zwei, je nachdem die Bindung 7,6 oder 7,1 gelöst wurde; tatsächlich wurde auch ein Gemenge erhalten, bei m-Xylol ebenfalls zwei, jedoch wurde nur eine beobachtet, bei p-Xylol war theoretisch nur eine möglich, und diese wurde auch erhalten.

In analoger Weise war, wenn man dem aus o-Xylol erhaltenen Norcaradiënderivat die Formel 5 zu Grunde legt, nur eine und zwar die 3,4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure zu erwarten:



Nimmt man dagegen für das Norcaradiënderivat die Formel 1 (Seite 14), so lassen sich dann theoretisch allerdings 2 stellungsisomere gesättigte Säuren daraus ableiten:



Doch ist die Formel 1 der unsymmetrischen Verteilung ihrer Substituenten wegen, nicht sehr wahrscheinlich. Es muss daher eine andere Ursache die Unreinheit der zu erwartenden Dimethylphenylessigsäure bedingen.

Nun lagert sich z. B. das 2,5 Dimethylnorcaradiën-carbonsäureamid[1]) mit Wasser im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt, in das Amid der gut kristallisierenden Δ-7,2,5-(2,5)-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäure um, bei dem mit o-Xylol erhaltenen Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid dagegen wurde unter gleichen Versuchsbedingungen ein zähes Öl erhalten. Beim vorsichtigen Verseifen des 2,5 Dimethyl-norcaradiëncarbonsäureamids mit Alkali wurde ebenfalls eine kristallisierende Säure, die Δ-7,2,4-(2,5)-Dimethylcyklo-heptatriëncarbonsäure[2]) erhalten, die sich von der vor-genannten Δ-7,2,5-(2,5)-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäure nur durch die Lage iher Doppelbindungen unterscheidet.

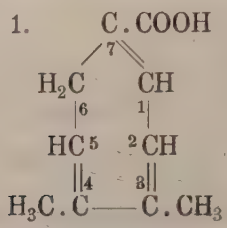
Trotz wiederholter Versuche konnte auf analoge Weise aus dem 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid nur ölige Säure, also sicher ein Gemenge, erhalten werden. Diese

[1]) Vergl. E. Buchner und P. Schulze, Ann. **377**, 265.
[2]) Ann. **377**, 270.

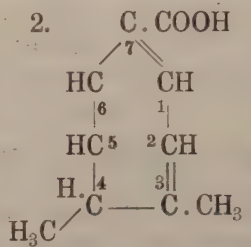
beiden Vergleichsversuche lassen mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass aus dem 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid primär zwar die theoretisch zu erwartenden Dimethylcykloheptatriëncarbonsäuren entstehen, dass deren Doppelbindungen jedoch grössere Beweglichkeit haben, wie die der 2,5-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäuren, sodass in den öligen Säuren beider Versuche ein Gemenge der Δ-isomeren 3,4-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäuren vorliegt.

Solche Δ-Isomere können in 4 Varianten auftreten:

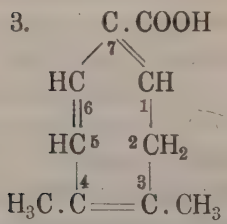
1.



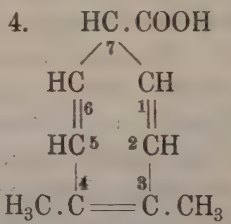
2.



3.

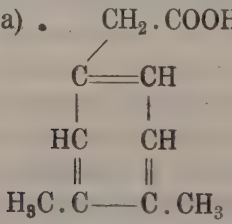


4.



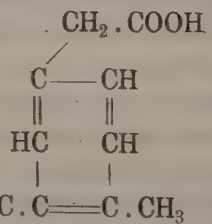
Aus diesen 4 Varianten können beim Übergang in Benzolderivate theoretisch folgende zwei Dimethylphenylessigsäuren entstehen:

a)



und

b)



die sich also nur durch die Lage ihrer Doppelbindungen unterscheiden. Solche Isomeriefälle sind jedoch bei wirklichen Benzolderivaten, um die es sich hier handelt, nie

angetroffen worden und kommen auch in Wegfall, wenn man zentrische Bindung annimmt.

Die Möglichkeit, dass die Uneinheitlichkeit der Dimethylphenylessigsäure durch die Beimengung eines Isomeren des zur Kondensation angewandten o-Xylols herbeigeführt wurde, ist ausgeschlossen, da von dem kristallisierten, jedenfalls einheitlichen bicyklischen Amid ausgegangen wurde. Eine völlige Erklärung des unscharfen Schmelzpunkts der Säure und ihres Amids kann vorläufig noch nicht gegeben werden.

War nun die vorliegende unreine Säure wirklich 3,4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure, so musste bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus ihr Trimellithsäure (1, 2, 4-Benzoltricarbonsäure) entstehen. In der Tat zeigte das erhaltene Oxydationsprodukt, was Zusammensetzung (Analyse des Silbersalzes!), Schmelzpunkt, Löslichkeit und Schmelzpunkt seines Anhydrids anbetraf, ziemliche Übereinstimmung mit der Trimellithsäure. Besonders das bei der Oxydation auftretende Zwischenprodukt, in dem mit grösster Wahrscheinlichkeit 1-Methyl-2,5-terephtalsäure vorliegt, bestärkt in dieser Annahme. Es gelang, den Dimethylester des Zwischenprodukts in kristallinischem Zustande zu erhalten. Er schmolz bei 71—72°, während der in der Literatur[1]) für den Dimethylester der 1-Methyl-2-5-terephtalsäure angegebene Schmelzpunkt bei 73—74° liegt. (Vergl. Experimenteller Teil S. 48).

Zum Schlusse mögen noch die bisher in der Literatur beschriebenen Dimethylphenylessigsäuren zum Vergleiche erwähnt werden:

1. 2,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure, Schmp. 102°; (106°)[2]);
2. 2,5-Dimethylphenyl-1-essigsäure, Schmp. 128°;[3])

---

[1]) Soc. **71**, 177.

[2]) J. pr. (2), **40**, 487; Ber. **20**, 2469; **21**; 534; C. **1896** (2) 381; Ann. 358. 25, 28, (vergl. auch vorliegende Dissertation, Seite 19); C. **1908** (1) 635; C. r. **148**, 646; C. **1909** (1) 1402. II. 1389.

[3]) C. **1897** (2), 411; Ann. **377**, 262 (vergl. auch vorliegende Abhandlung, Seite 20); II 844.

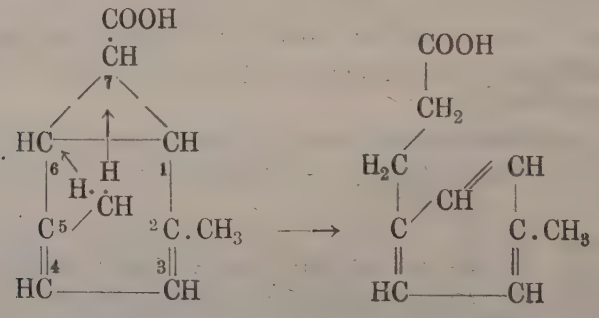
3. 3,5-Dimethylphenyl-1-essigsäure, Schmp. 97° (100°)[1].

Die Identität der in dieser Arbeit beschriebenen 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure mit einer der oben angeführten ist aber ausgeschlossen, denn bei keiner dieser Säuren stehen die beiden Methylgruppen in Orthostellung, wie dies zweifellos bei der 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure der Fall ist.

o-Methylhydrozimtsäure.

Das auf Seite 18 erwähnte gesättigte Amid, welches sowohl aus dem Kondensationsprodukt, das bei 115° bis 120° dargestellt wurde, wie auch aus dem bei der Siedetemperatur des o-Xylols erhaltenen in einer Ausbeute von 6—8% isoliert werden konnte, erwies sich bei näherer Untersuchung als das Amid der o-Methylhydrozimtsäure (siehe Experimenteller Teil Seite 38). Die Homologen, bezw. Analogen dieses Amids wurden in früheren Arbeiten über Benzol, Toluol und m-Xylol und Diazoessigester nicht beobachtet. Erst bei p-Xylol trat ein entsprechendes Derivat in grösseren Mengen auf[2]) (6,8—12%).

In jener Arbeit wurde das Auftreten der o-Methylhydrozimtsäure in der Weise erklärt, dass sich im bicyklischen Produkt primär die Bindung 7, 1 löst, während das Kohlenstoffatom der Methylgruppe, die am Kohlenstoffatom 5 des Kerns substituiert ist, mit dem Kohlenstoffatom 1 eine neue doppelte Bindung eingeht:



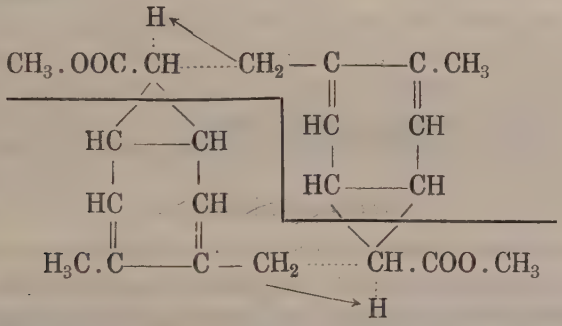
[1]) Ber. **16**, 965, 1578; Bl. **40**, 316; II. 1389.

[2]) Ann. **377**, 263.

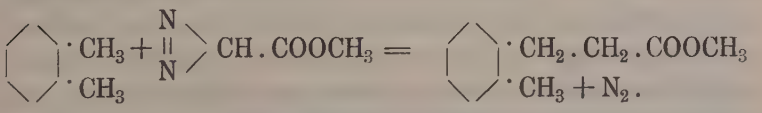
Eine analoge Bildung des o-Methylhydrozimtsäureesters aus dem 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester ist aber nicht möglich.

Es ist auch nicht gelungen, in den durch Überhitzung des reinen bicyklischen Amids auf 160°, bezw. 180° erhaltenen öligen Produkten, sowie bei der direkten Umlagerung des bicyklischen Amids mit siedendem o-Xylol auch nur Spuren der o-Methylhydrozimtsäure nachzuweisen.

Die Entstehungsweise des Esters der gesättigten Säure aus 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureester liesse sich zwar durch primäre Kondensation zweier Moleküle des bicyklischen Esters und darauf folgende Aufspaltung erklären, (vergl. das Formelbild!), doch ist diese Möglichkeit ziemlich unwahrscheinlich (gleichzeitige Lösungen von 4 Bindungen!):



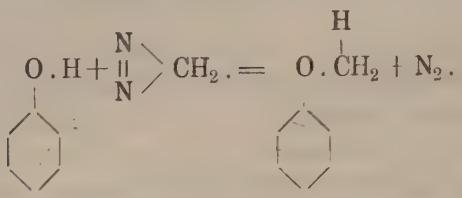
Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass der o-Methylhydrozimtsäureester in diesem Falle schon während der Kondensation direkt aus o-Xylol und Diazoessigester entstanden ist:



Allerdings sind analoge Reaktionen mit Diazoessigester und Diazomethan bisher nicht beobachtet worden. Eine gewisse Ähnlichkeit damit besitzt folgende Reaktion[1]):

[1]) H. v. Pechmann, Ber. **28**, (1895), 857. (Vergl. auch Ber. **27**, 3250 (E. Buchner: Diazoessigester und Pikrinsäure).

Diazomethan lagert sich an Phenol unter Stickstoffabspaltung an, wobei Anisol entsteht:



Hier wandert also das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls an das Kohlenstoffatom des Diazomethans, während die andere freie Valenz sich mit dem Sauerstoff des Hydroxyls bindet.

Nun geht die Bildung des o-Methylhydrozimtsäureesters in der Weise vor sich, dass das Kohlenstoffatom des Diazoessigesters, welches den Stickstoff trägt, diesen abgibt. Zugleich wandert ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe des o-Xylols an jenes Kohlenstoffatom, dessen eine freie Valenz endlich mit dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe eine neue Bindung eingeht.

Siebenringderivate.

Wie schon erwähnt, lagern sich die bisher untersuchten bicyklischen Derivate teils in Benzol-, teils in Siebenringderivate um. So konnte aus dem Kondensationsprodukt von Diazoessigester und o-Xylol, dessen Darstellung bei siedendem o-Xylol vorgenommen wurde, kein bicyklisches Amid mehr gewonnen werden. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab dieser Ester eine rein pikrinsäuregelbe Färbung, eine Farbenreaktion, die auch in den früheren Arbeiten als charakteristisch für viele dreifach ungesättigte Siebenringderivate erkannt wurde. Wenn diesem Ester nur Spuren des bicyklischen Amids zugefügt wurden, gab er mit Schwefelsäure eine rotgelbe Färbung.

Bei der Siedetemperatur des o-Xylols ist also der bicyklische Ester schon vollständig in Siebenringester umgewandelt worden.

Während es nun bei den analogen Estern aus m- und p-Xylol gelang, einzelne dieser Siebenringsäuren durch Verseifen mit Alkali oder Schwefelsäure rein und kristallisiert zu gewinnen, waren beim Ester aus o-Xylol nur ölige Säuregemenge zu erhalten, deren Trennung trotz der mannigfaltigsten Versuche, die zu diesem Zwecke angestellt wurden, nicht gelang. (Vergl. Experimenteller Teil, Seite 35.)

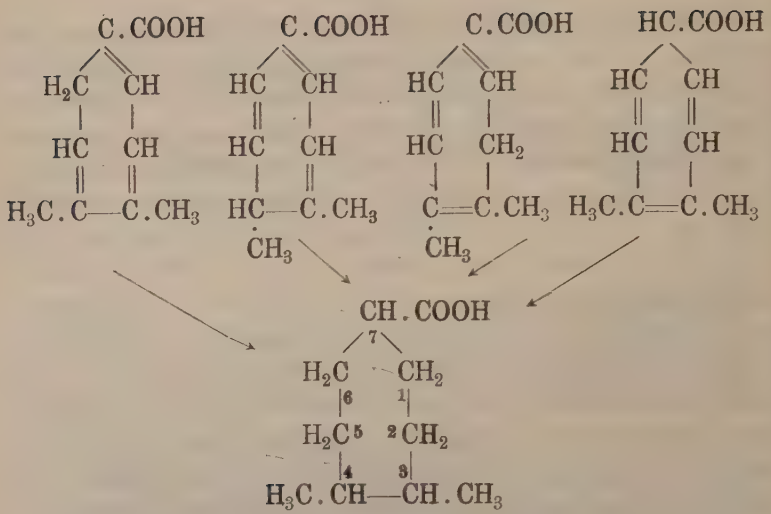
Nun ist aber dem Rohester eine erhebliche Menge o-Methylhydrozimtsäureester (vergl. Seite 24) beigemengt, und sowohl beim Verseifen mit Alkali wie mit Schwefelsäure wird daraus o-Methylhydrozimtsäure entstehen, die den Schmelzpunkt der zu erwartenden Siebenringsäure herabsetzen wird. Durch die Arbeiten von E. Fischer und A. Dilthey (S. 17) war jedoch der Weg vorgezeichnet, der zur Abtrennung des o-Methylhydrozimtsäureesters aus dem Rohester führen musste.

Der Ester wurde nämlich so oft mit konzentriertem, wässrigen Ammoniak geschüttelt, bis aller o-Methylhydrozimtsäureester als Amid entfernt war. Doch die aus diesem gereinigten Ester gewonnene ungesättigte Säure blieb ebenfalls ölig.

Der Grund hiefür konnte also nicht allein in der Anwesenheit des o-Methylhydrozimtsäureesters gelegen sein.

Die vorhergehenden Arbeiten E. Buchners und seiner Schüler haben gezeigt, dass die Lage der Doppelbindungen in den Siebenringsäuren verhältnismässig geringe Beständigkeit hat, dass vielmehr beim Kochen mit Alkali eine Verschiebung der Doppelbindungen eintritt und Δ-Isomere gebildet werden.

Es konnte nun gezeigt werden, dass tatsächlich in dem öligen Säuregemenge, das keine o-Methylhydrozimtsäure mehr enthielt, ein Gemenge der Δ-Isomeren der zu erwartenden Siebenringsäure vorlag. Denn wenn der Unterschied dieser Säuren nur durch die verschiedene Lage der Doppelbindungen bestimmt ist, so mussten bei der vollständigen Hydrierung alle Δ-Isomere in die gleiche gesättigte Säure übergehen:



Dies trat in der Tat auch ein.

Ein Verfahren, das zur 3, 4-Dimethylcykloheptancarbonsäure führen konnte, war von R. Willstätter und E. Meyer[1]) angegeben worden. Diese reduzierten Benzoësäure zu Hexahydrobenzoësäure, indem sie in die ätherische Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff einleiteten, unter Zuhilfenahme von Platinmohr als Katalysator. Der Vorzug dieser Methode bestand darin, dass keine partiell hydrierten Zwischenprodukte auftraten. Jedoch wurde der grösste Teil des unveränderten Ausgangsmaterials wieder zurückerhalten. P. Schulze erzielte dagegen in siedender Ätherlösung sehr gute Resultate. Die Gesamtmenge seiner Δ-7, 2, 5-(2, 5)-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäure wurde in gesättigtes Hydroprodukt übergeführt.

Bei vorliegender Arbeit konnte keine einheitliche ungesättigte Säure zur Reduktion verwendet werden, sondern es musste direkt von dem Gemenge Δ-isomerer 3, 4-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäuren ausgegangen werden. Obwohl die Versuchsbedingungen genau den von Schulze eingehaltenen entsprachen, konnte selbst bei 70stündigem Einleiten von reinem Wasserstoff kein gegen Permanganat

[1]) Ber. **41**, 1475 (1908).

vollständig beständiges Produkt erhalten werden. Nur ein sehr kleiner Bruchteil der ungesättigten Säure war reduziert worden.

Immerhin konnte ein schön kristallisierendes gesättigtes Amid aus dem Reaktionsprodukt dargestellt werden, das sich mit dem 3,4-Dimethylcykloheptancarbonsäureamid identisch erwies.

Unterdessen veröffentlichte R. Willstätter zusammen mit D. Hatt ein modifiziertes Reduktionsverfahren.[1]) Sie fanden, dass die Reduktion in Eisessiglösung viel rascher und vollständiger zum Ziel führt, wie bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel. Auch braucht hier nicht im Wasserstoffstrom gearbeitet zu werden, was beträchtliche Ätherverluste zur Folge hat und eine Messung des aufgenommenen Wasserstoffs ausschliesst, sondern das Reaktionsgefäss, das mittels Schüttelmaschine in ständiger Bewegung gehalten wird, steht mit einem Messzylinder in Verbindung, der mit Wasserstoff gefüllt ist und an einer Skala den Verbrauch an Wasserstoff abzulesen gestattet. (Vergl. Exper. Teil.)

Diese Methode, auf das ölige Säuregemenge der Δ-isomeren 3,4-Dimethylcykloheptatriëncarbonsäuren angewandt, führte zum Ziel. In verhältnismässig kurzer Zeit wurde diejenige Menge Wasserstoff aufgenommen, die einer Zunahme von 6 Atomen Wasserstoff im Molekül entsprach; das hydrierte Produkt war gegen Permanganat völlig beständig und lieferte, selbst zwar ölig, ein gut kristallisierendes Amid vom Schmelzpunkt 155—156°; dieses war, was auch die Analyse bestätigte, das gesuchte 3,4-Dimethylcykloheptancarbonsäureamid.

Ein weiterer Beweis, dass tatsächlich isomere Siebenringsäuren in dem öligen Gemenge vorliegen, ist die leichte Überführbarkeit desselben in 3,4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure.

Beim Kochen des von o-Methylhydrozimtsäureester befreiten Esters oder der aus ihm mittels alkoholischem

[1]) Ber. **45**. 1471. (1912).

Kali dargestellten Säure mit 50prozentiger Schwefelsäure wird nämlich eine gesättigte Säure erhalten, die sich mit der aus dem reinen 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid dargestellten identisch erwies. Der unscharfe Schmelzpunkt, wie ihn diese 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure zeigte, hat wohl dieselben Ursachen, wie sie auf Seite 21 erwähnt sind, eine vollständige Erklärung kann jedoch vorläufig nicht gegeben werden. Da der von o-Methylhydrozimtsäureester befreite Ester[1]) sich verhältnismässig leicht und vollständig mittels Schwefelsäure in das Benzolderivat umwandeln liess, war verständlich, dass die Verseifung mit Schwefelsäure als Hauptprodukt eben die 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure lieferte. Nun war diese Säure selbst schon durch Beimengungen verunreinigt und besass deshalb einen niederen Schmelzpunkt. Durch ihre Anwesenheit aber wurde der Schmelzpunkt der bei der Verseifung ausserdem entstehenden Δ-7,2,5-(3,4)-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure so weit erniedrigt, dass das Gemisch beider nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Da das Kondensationsprodukt aus den in Vorigem angegebenen Gründen sowohl beim Verseifen mit Alkali, wie mit Schwefelsäure ölige, unentwirrbare Gemenge lieferte, konnte sich die Untersuchung, soweit Siebenringderivate in Frage kamen, nur auf das eine hydrierte Dimethylcycloheptatriënderivat, nämlich auf die 3,4-Dimethylcycloheptancarbonsäure erstrecken.

[1]) Auf die vollständige Entfernung des o-Methylhydrozimtsäureesters wurde besondere Sorgfalt verwendet, da die beim Verseifen daraus entstehende Säure einen Schmelzpunkt besitzt, der sehr nahe bei dem der 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure liegt und das Gemenge beider Säuren sich dann sehr schwer trennen lässt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diazoessigesters.

Der zu vorliegender Arbeit benötigte Diazoessigsäureäthylester wurde nach Th. Curtius[1]) durch Diazotieren des Glycinäthylesters erhalten, und dieser wieder nach einer Vorschrift von Hantzsch und Silberad[2]) durch Verestern des aus Monochloressigsäure und Ammoniak dargestellten Roh-Glycinchlorhydrats mittels Äthylalkohol und Salzsäure. Die Ausbeute an Diazoessigsäureäthylester betrug 72 % des angewandten Glycinäthylesterchlorhydrats.

Der Diazoessigsäuremethylester wurde auf analoge Weise dargestellt. Eine befriedigende Ausbeute an Glycinmethylester erhält man nur, wenn man beim Verestern nicht bis zur Sättigung Salzsäure einleitet. Am günstigsten ist das Ergebnis, wenn man auf das von 100 g Monochloressigsäure erhaltene Rohprodukt nur 265 ccm Methylalkohol zur Veresterung verwendet. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle 78 g Glycinmethylesterchlorhydrat. Aus dem Chlorhydrat wurde dann eine Ausbeute von 64 % an Diazoessigsäuremethylester erzielt.

Im ganzen wurden 210 g Diazoessigsäureäthylester und 750 g Diazoessigsäuremethylester dargestellt.

Darstellung des Kondensationsproduktes.

100 g o-Xylol, die über Natrium getrocknet und destilliert worden waren, wurden mit 10 g Diazoessigäthyl-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **38**, 401.
[2]) Ber. **33**, 70 (1900).

ester auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Der während der Reaktion entweichende Stickstoff wurde in einem Messzylinder aufgefangen. Während der ersten $1\,^1/_4$ Stunden war die Gasentwicklung annähernd konstant, nahm dann aber allmählig ab. Nach 3 Stunden war die Stickstoffentwicklung zu Ende. Statt der zu erwartenden 2 l Stickstoff wurden $1\,^3/_4$ l erhalten. Das unveränderte o-Xylol wurde dann im Vakuum abdestilliert (Sp. 40° bei 12 mm Druck). Der Rückstand, ein rotgelbes Öl, wurde im Vakuum fraktioniert. Zur Fraktionierung wurden die Rückstände zweier Kondensationen vereinigt.

Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

Fraktion	Siedetemp.	Metallbadtemp.	Druck	Ausbeute
1. o-Xylol	—50°	—140°	12 mm	2,2 g
2. Vorlauf	—130°	—155°	„	0,8 g
3. Hauptfr.	—140°	—180°	„	13,3 g
4. Nachlauf	—172°	—250°	„	4,7 g

Der grösste Teil der Hauptfraktion geht bei 135—137° über.

Bei 160° zersetzt sich der Rückstand teilweise. Das fraktionierte Kondensationsprodukt ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl von charakteristisch aromatischem Geruch, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne gelbrote Lösung, die sich jedoch bald dunkler färbt. In Sodalösung suspendiert, entfärbt der Rohester Permanganatlösung momentan. Die Ausbeute an Rohester[1]) betrug nur 34,6 % der Theorie.

Die Hauptmenge des Kondensationsproduktes bleibt bei der Fraktionierung als zähflüssige, rotbraune Masse im Destillierkolben zurück.

Die Darstellung des Methylesters wurde analog der des Äthylesters durchgeführt, jedoch war die Kondensationsdauer hier 5 Stunden. Anstatt der theoretisch zu erwartenden $2\,^1/_4$ l Stickstoff wurden nur 2 l erhalten.

Der von 3 Kondensationen erhaltene Rückstand wurde vereinigt und im Vakuum fraktioniert.

[1]) Zur Reinigung wurde der Rohester ein zweites Mal fraktioniert.

Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

Fraktion	Siedetemp.	Metallbadtemp.	Druck	Ausbeute
1. o-Xylol	—55°	—110°	11 mm	1,4 g
2. Vorlauf	—120°	—152°	„	3,2 g
3. Hauptfr.	—132°	—175°	„	22,8 g
4. Nachlauf	—144°	—210°	„	3,2 g

Der grösste Teil der Hauptfraktion geht bei 123—125° als schwach gelbliches Öl über. Die Ausbeute entspricht 42,7% der Theorie.

Der Methylester zeigt gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Permanganat das gleiche Verhalten wie der Äthylester.

Um den Methylester in grösserer Reinheit zu erhalten, wurde er nochmals fraktioniert.

Die Fraktion zwischen 120—130° (12 mm Druck) wurde gesondert aufgefangen. Aus 22,8 g einmal fraktioniertem Ester wurden 20,9 g zweimal fraktionierter Ester erhalten.

Da sich jedoch zeigte, dass der auf diese Weise erhaltene Ester keinen bicyklischen Körper mehr enthält, wurde nach dem Vorgange von Delbrück die Kondensation bei einer unter dem Siedepunkt des o-Xylols liegenden Temperatur und zwar bei 115—120° ausgeführt. Die Kondensation wurde immer nach 8 Stunden unterbrochen, obwohl sich während dieser Zeit nur etwa die Hälfte der Stickstoffmenge entwickelt hatte, die bei der 5stündigen, bei der Siedetemperatur des o-Xylols durchgeführten Kondensation erhalten worden war. Das bei der Vakuumdestillation zurückerhaltene o-Xylol-Diazoessigestergemisch wurde nach Zusatz einer entsprechenden Menge frischen Diazoessigesters von neuem verwendet.

Der Rückstand wurde in der gleichen Weise, wie vorher angegeben, im Vakuum fraktioniert. Die hiebei erhaltene Hauptfraktion ist äusserlich von der durch Kondensation bei höherer Temperatur dargestellten nicht zu unterscheiden. Sie färbt sich jedoch an der Luft unter Sauerstoffaufnahme bald dunkelrot. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure nimmt der Ester violettrote Farbe an,

ebenso wie das aus ihm gewonnene bicyklische Amid. Zur Analyse wurde zweimal fraktionierter Methylester, der bei der Siedetemperatur des o-Xylols dargestellt wurde, vom Siedepunkt 120—130° (bei 12 mm Druck) verwendet:

I. 0,1829 g Subst.: 0,4795 g CO_2; 0,1263 g H_2O
$C_{11}H_{14}O_2$: Mol.-Gew. 178,14.
Berechnet: C = 74,10; H = 7,94.
Gefunden: C = 71,50; H = 7,74.

II. 0,1626 g Subst.: 0,4270 g CO_2; 0,1103 g H_2O
$C_{11}H_{14}O_2$: Mol.-Gew. 178,14.
Berechnet: C = 74,10; H = 7,94.
Gefunden: C = 71,56; H = 7,61.

Der Rohester ist also kohlenstoffärmer, als die Theorie erfordert. Wahrscheinlich ist ihm Fumarsäuredimethylester beigemengt, der durch Stickstoffabspaltung aus dem Diazoessigsäuremethylester selbst entsteht.[1]) Der Fumarsäureester lässt sich infolge seines ähnlichen Siedepunkts[2]) durch Destillation nicht entfernen. Er besitzt einen geringeren Kohlenstoffgehalt wie das theoretische Kondensationsprodukt:

$C_6H_8O_4$: Mol.-Gew. 144,08; Ber. C = 49,97, H = 5,61.

Bessere Resultate wurden erzielt, als dieser zweimal fraktionierte Ester zum drittenmal fraktioniert wurde und die Fraktion von 123—124° (bei 12 mm Druck) (Hauptfraktion!) zur Analyse verwendet wurde:

I. 0,1228 g Subst.: 0,3251 g CO_2; 0,0838 g H_2O
$C_{11}H_{14}O_2$: Mol.-Gew. 178,14.
Berechnet: C = 74,10; H = 7,94.
Gefunden: C = 72,20; H = 7,65.

II. 0,1803 g Subst.: 0,4768 g CO_2; 0,1211 g H_2O
$C_{11}H_{14}O_2$: Mol.-Gew. 178,14.
Berechnet: C = 74,10; H = 7,94.
Gefunden: C = 72,12; H = 7,53.

---

[1]) Vergl. Ber. **34**, 990.

[2]) Siedep. 192° bei gewöhnlichem Druck: Ber. **12**, 2282.

Diese Fraktion wurde auch zur Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann benützt:

I. 0,4598 g Subst.: 0,450° Siedepunktserhöhung in 14,27 g Benzol.

II. 0,6877 g Subst.: 0,810° Siedepunktserhöhung in 12,10 g Benzol.

$C_{11}H_{14}O_2$: Mol.-Gew. 178,14. Gefunden I: 191.
II: 187.

Verseifung des Äthylesters.

1. Verseifung mit Schwefelsäure.

1 g Äthylester wurde mit 20 ccm 15proz. Schwefelsäure 20 Stunden verseift. Die hiebei erhaltene geringe Säuremenge war jedoch gesättigt und mit der später beschriebenen Orthomethylhydrozimtsäure identisch. Die Hauptmenge des Esters wurde unverseift zurückerhalten. Jedoch auch dieser Ester lieferte bei weiterem 15stündigem Verseifen nur eine geringe Menge kristallinischer Säure gesättigten Charakters.

2. Verseifung verschiedener Fraktionen[1]) des Äthylesters mit Schwefelsäure.

Verwendet wurden 1. Fraktion 132—134°, 2. Fraktion 134—136°, 3. Fraktion 136—140°. Diese drei Parallelversuche lieferten, wie oben verseift, nur Orthomethylhydrozimtsäure in einer Ausbeute von etwa 10%.

Wird der noch nicht verseifte Ester weiterhin mit 15prozentiger Schwefelsäure verseift, so erhält man zunächst halbfeste Säuregemenge, die ungesättigte Säure enthalten; später lässt sich die ungesättigte Säure nur in öliger Form abscheiden. Jeder Versuch, sie zur Kristallisation zu bringen, misslang.

3. Verseifung mit Kali.

1 g Äthylester wurde mit 2 g methylalkoholischer 25proz. Kalilauge gekocht. Auch hiebei wurde ein öliges Säuregemenge erhalten.

[1]) Bei 12 mm fraktioniert!

4. Verseifung mit Kali nach Entfernung der Orthomethylhydrozimtsäure.

Durch langeandauerndes Kochen mit 15prozentiger Schwefelsäure wurde aus dem Äthylester obige gesättigte Säure entfernt. Der noch unverseifte Ester wurde dann mit 25prozentiger methylalkoholischer Kalilauge verseift. Jedoch auch hiebei wurde ein öliges Säuregemenge erhalten.

Verseifung des Methylesters.

Da sich zeigte, dass der Methylester bedeutend leichter mit verdünnter Schwefelsäure verseifbar ist, wie der Äthylester, wurde versucht, aus ihm, die ungesättigte Säure zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde eine grosse Anzahl Verseifungsversuche mit Methylester und 15prozentiger Schwefelsäure ausgeführt, die jedoch nicht zu der gesuchten kristallisierten ungesättigten Säure führten.

Es wurde lediglich festgestellt, dass bei kurzer Verseifungsdauer zuerst o-Methylhydrozimtsäure entsteht. Zum Beispiel wurden 10 g Methylester mit 200 ccm 15 proz. Schwefelsäure 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach eintägigem Stehen auf Eis kristallisierte die Säure aus dem Ester-Schwefelsäuregemisch direkt aus und wurde daraus durch Absaugen durch ein Tuchfilter erhalten. (Ausbeute 6–8%.)

Die übrige Säure ist noch im Ester gelöst und wurde seiner ätherischen Lösung mittels Natronlauge entzogen. Die Natronsalzlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure fraktioniert gefällt. Das erste Drittel des erhaltenen Säuregemenges war ölig, der Rest zwar kristallinisch, aber ein Gemenge von ungesättigter und gesättigter Säure. Er wurde in 4 gleichen Fraktionen ausgefällt. Nachdem die ungesättigte Säure durch Oxydation mit Permanganat (bei 0°!) entfernt worden war, wurde aus den ersten beiden Ausfällungen o-Methylhydrozimtsäure gewonnen, aus den

beiden letzten Dimethylphenylessigsäure, die wie später bewiesen wird, aus der ungesättigten Säure entstanden war.

Die Ausbeuten an Säure bei der 15stündigen Verseifung mit Schwefelsäure verteilen sich folgendermassen:

Orthomethylhydrozimtsäure ca. 8—10%.
Dimethylphenylessigsäure ca. 2%
Ungesättigte Säure ca. 4%.

Die Hauptmenge des Esters war also bei 15stündigem Verseifen nicht angegriffen worden.

Bei weiterem Verseifen wurden ausschliesslich ölige Säuregemenge erhalten, aus deren öligem Amid bestenfalls das kristallisierte Amid der Dimethylphenylessigsäure abgeschieden werden konnte.

Verseifungen des Methylesters mit methylalkoholischer Kalilauge führten immer zu öliger Säure, obwohl sowohl die Verseifungsdauer, wie auch die Konzentration der Kalilauge variert wurde. Die fraktionierte Ausfällung aus dem Natriumsalz der öligen Säure mittels verdünnter Schwefelsäure führte ebenfalls zu öligen Produkten.

Weiterhin wurde versucht, durch vorhergehende Überhitzung des Esters bessere Resultate zu erzielen:

5 g Methylester wurden im evakuierten Bombenrohr 10 Stunden auf 170° erhitzt und hierauf im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion von 120—130° (12 mm Druck) wurde zur Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge verwendet, zeigte jedoch die gleichen Eigenschaften wie der nicht überhitzte Ester.

Eine charakteristische Reaktion der ungesättigten Säure ist neben ihrer Unbeständigkeit gegen Permanganat ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Eine Spur der Säure färbt die Schwefelsäure intensiv gelb.

Es wurde auch versucht, an die ölige, ungesättigte Säure Brom anzulagern. Brom wurde zwar in der theoretischen Menge aufgenommen, aber kristallisierte Körper konnten aus dem Einwirkungsprodukt nicht isoliert werden.

Orthomethylhydrozimtsäure.

Eine der beim Verseifen des Methylesters mit Schwefelsäure erhaltenen gesättigten Säuren kristallisiert, wie schon erwähnt, direkt aus dem Verseifungsgemisch aus; nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ist sie rein und schmilzt bei 102°. Die Ausbeute beträgt 6—8%.

Eine andere Methode, sie zu erhalten, war die Behandlung des bei der Siedetemperatur des Xylols hergestellten Methylesters mit wässerigem Ammoniak. So wurden zum Beispiel 20 g Methylester mit 200 ccm wässerigem, bei 0° gesättigtem Ammoniak 16 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Ammoniakflüssigkeit wurde dann vom Ester abgegossen und dieser wurde wiederum mit 200 ccm Ammoniak diesmal 24 Stunden geschüttelt, worauf dieses Verfahren noch 4mal wiederholt wurde. Die letzten 4mal wurde immer 48 Stunden geschüttelt. Hiebei wurde zwar aller im Kondensationsprodukt enthaltener Orthomethylhydrozimtsäureester amidiert, wenig aber der ungesättigte Ester. Das Amid der Orthomethylhydrozimtsäure löste sich in der Ammoniakflüssigkeit, wurde nach dem Eindampfen mit Natronlauge verseift und die hiebei erhaltene Natronsalzlösung der Säure in der Kälte mit Permanganat oxydiert. Auf diese Weise gelang es, die Säure frei von ungesättigter Säure aus ihrem Natronsalz zu erhalten. Es konnte auch festgestellt werden, dass beim 6. Ausschütteln keine Spur des o-Methylhydrozimtsäureesters mehr im Methylester enthalten war. Ausbeute ca. 8%.

Die 2mal aus Wasser umkristallisierte Säure wurde analysiert:

0,1726 g Sbst.: 0,4620 g CO_2; 0,1152 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Mol. Gew. 164,12. Ber. C = 73,12; H = 7,39.
Gef. C = 73,00; H = 7,49.

Das Amid der Säure wurde über das Säurechlorid hergestellt:

Zu 1 g Säure wird allmählig die berechnete Menge Phosphorpentachlorid hinzugefügt, wobei sich die Masse

unter Erwärmung verflüssigt. Während der Reaktion entweichen Ströme von Salzsäuregas. Es wird dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das flüssige Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid tropfenweise in 8 ccm bei 0° gesättigtes Ammoniak eingetragen. Es findet hiebei eine lebhafte Reaktion unter starker Wärmeentwicklung statt, weshalb man das Gefäss mit Eis gut kühlen muss.

Das Amid scheidet sich in Kristallen aus, ist schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein und schmilzt bei 112°.

Zur Analyse wurde 2 mal aus Wasser umkristallisiertes Amid verwendet.

0,1671 g Sbst.; 0,4498 g CO_2; 0,1233 g H_2O

0,1381 g Sbst; 10,6 ccm N (bei 17°, 741,7 mm Dr.).

$C_{10}H_{13}ON$. Mol. Gew. 163,14.

Berechnet: C = 73,56; H = 8,05; N = 8,61.

Gefunden: C = 73,43; H = 8,26; N = 8,65.

(Der Stickstoff wurde über 1:1 Kalilauge aufgefangen).

Zur Ortsbestimmung der Substituenten wurde die Säure in sodaalkalischer Lösung mit dreiprozentiger Permanganatlösung auf dem Wasserbade oxydiert, bis die Farbe des Permanganats einige Zeit stehen blieb. Es wurde nicht ganz die theoretische Menge Permanganat verwendet.

Nach dem Entfernen des Braunsteins wurde aus der eingeengten Lösung durch Ausfällen mit Schwefelsäure ein kristallinischer Körper erhalten, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 104° schmolz. Der Schmelzpunkt seines Amids war 138°. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt der o-Toluylsäure ist 103,5° bis 104°,[1]) der ihres Amids 138°.[2])

Zur Analyse wurde die Säure 3 mal aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 104—105°.

---

[1]) Kellas, Ph. Ch. **24**, 221.

[2]) Ber. **6**, 420.

0,1108 g Subst.; 0,2870 g CO_2, 0,0600 g H_2O.
$C_8H_8O_2$; Mol. Gew. 136,08. Berechnet: C = 70,55; H = 5,94.
Gefunden: C = 70,64; H = 6,07.

Die Mutterlauge, aus der sich obige Säure, nämlich Orthotoluylsäure, abgeschieden hatte, wurde stark eingeengt und des öfteren mit Äther extrahiert. Das auf diese Weise nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene Produkt zersetzte sich bei 175–185° unter Gasentwicklung. Bei weiterem Erhitzen wurde ein Sublimat erhalten, das mit der gleichen Menge Resorcin zusammengeschmolzen und in Alkohol gelöst wurde. Ein Tropfen der Lösung gab mit verdünntem Ammoniak deutlich die Fluoresceïnfarbe. In der Mutterlauge befindet sich also das zweite Oxydationsprodukt, nämlich Phtalsäure. Das Phtalsäureanhydrid,[1]) durch Sublimation der Säure erhalten, wurde analysiert: (Schmp. 128—129°).

0,1218 g Subst. 0,2894 g CO_2; 0,0308 g H_2O;
$C_8H_4O_3$; Mol. Gew. 148,04.
Berechnet: C = 64,85; H = 2,74.
Gefunden: C = 64,80; H = 2,83.

Ferner wurde aus der o-Methylhydrozimtsäure das o-Methylhydrindon dargestellt. (Ber. XXV (1) 2104). 1 g Säure wurde in 3 g konzentrierte Schwefelsäure, die konstant auf 180—190° erwärmt wurde, eingetragen, die heisse Flüssigkeit auf Eis gegossen und das Hydrindon mit Wasserdampf übergetrieben: Schmp. des Hydrindons 98—99°. Das Hydrindon wurde mit Phenylhydrazin in das Phenylhydrazon übergeführt, dessen Zersetzungspunkt bei 138° liegt.

Das Hydrindon kristallisiert in farblosen Nadeln, sein Phenylhydrazon dagegen in gelbroten Kristallen, die aus sehr verdünntem Alkohol in haarfeinen Kristallen erhalten werden und dann nur schwach gelblich gefärbt sind.

Zur Analyse wurde das mit Wasserdampf übergetriebene Hydrindon (1-Keto-4-Methyl-2, 3-Dihydroinden) mit Soda-

[1]) Der in der Literatur angebene Schmp. ist 128°. J. (**1881**, 798).

lösung gewaschen und nach dem Trocknen einmal aus Ligroïn umkristallisiert.

0,0990 g angewandte Substanz; 0,2980 g CO_2; 0,0625 g H_2O;
$C_{10}H_{10}O$; Mol.-Gew. 146,1.
Berechnet: C = 82,14; H = 6,91.
Gefunden: C = 82,09; H = 7,08.

Der in der Literatur angegebene Schmp. der Orthomethylhydrozimtsäure ist ebenfalls 102°, der ihres Methylhydrindons 95°,[1]) der Zersetzungspunkt des Phenylhydrazons 132°.

Methylester und Ammoniak.

3, 4-Dimethylnorcaradiencarbonsäureamid, Schmp. 155—156°.

30 g 2mal fraktionierter Methylester, durch Kondensation von Diazoessigsäuremethylester und o-Xylol bei 115—120° dargestellt, wurden mit 360 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak in einer gutschliessenden Stöpselflasche 12 Stunden geschüttelt. Nachdem die Flasche über Nacht auf Eis gestanden war, wurde zunächst die Ammoniakflüssigkeit von den ausgeschiedenen Kristallen und vom nicht angegriffenen Öle abgegossen, und dieses durch ein Filtriertuch abgesaugt. Hiebei blieb das auskristallisierte Amid auf dem Tuchfilter zurück und wurde durch Waschen mit Wasser und Aufstreichen auf einen Tonteller von anhaftendem Ester befreit. Dieser wurde noch zweimal mit frischem Ammoniak behandelt[2]), wobei dann der Gehalt des Esters an bicyklischem Produkt erschöpft war. Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen wurde durch Absaugen des Ammoniaks noch eine weitere Menge des Amids gewonnen, allerdings in unreinem Zustand. Im Ganzen wurden aus 30 g Ester 5,3 g bicyklisches Amid in farblosen Kristallblättchen erhalten, also etwa 18%.

Zweimal aus Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 155—156°. In wässriger Sodalösung suspendiert, reduziert

[1]) Ber. XXV. 1. Band, 2104.

[2]) Der Ester wurde zum 2. Male 24 Stunden, zum 3. Male 48 Stunden geschüttelt (mit je 360 ccm Ammoniak.)

es in der Kälte grosse Mengen Permanganat. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das trockene Amid eine charakteristische Violettrotfärbung, die in kurzer Zeit in Braunrot übergeht. Gegen Luftsauerstoff ist der Körper sehr empfindlich, schon nach einigen Tagen wird er gelb, wobei sein Schmelzpunkt niedriger wird.

So sinterte eine Probe des Amids, die ein Monat an der Luft gelegen war, schon bei 60° und war bei 115° vollständig geschmolzen. Auch im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wird der Körper nach einiger Zeit gelb.

Zur Analyse wurde 2 mal aus Wasser umkristallisiertes Amid verwendet:

0,1169 g Subst.; 0,3146 g CO_2; 0,0858 g H_2O;

0,1090 g Subst.; 8,4 ccm N (18°; 744 mm);

(der Stickstoff wurde über 1:1 Kalilauge aufgefangen):

$C_{10}H_{13}ON$; Mol.-Gew. 163,14.

Berechnet: C = 73,56; H = 8,05; N = 8,59.

Gefunden: C = 73,40; H = 8,23; N = 8,67.

In den vom bicyklischen Amid abfiltrierten ammoniakalischen Mutterlaugen fand sich ein Amid von gesättigtem Charakter, das o-Methylhydrozimtsäureamid. Beim Einengen der Mutterlaugen erhielt man aus der konzentrierten Lösung zwar eine kristallinische Ausscheidung beider Amide, die sich jedoch nur unter grossen Verlusten durch Umkristallisieren reinigen liess. Dagegen führte folgendes Verfahren leicht zur zugehörigen Säure:

Die ammoniakalischen Mutterlaugen wurden vollständig eingedampft, das zurückbleibende ölige Gemenge mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, die alkalische Lösung nach dem Abdampfen des Methylalkohols in der Kälte mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der roten Farbe oxydiert und vom Braunstein filtriert. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die o-Methylhydrozimtsäure in flockigen Kristallen erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser war sie rein und schmolz bei 102°. Ausbeute 4,3%. (Näheres über o-Methylhydrozimtsäure und ihr Amid siehe Seite 38).

Es ist nötig, die Verseifung in alkalischer Lösung vorzunehmen, denn bei Verwendung von Schwefelsäure entsteht noch eine andere gesättigte Säure, die Dimethylphenylessigsäure, deren Entfernung nur sehr schwer gelingt.

3, 4 Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Schwefelsäure.

3, 4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure.

Zur Darstellung der 3, 4 Dimethylnorcaradiëncarbonsäure wurden folgende Versuche angestellt:

a) 0,3 g bicyklisches Amid wurden mit 5 ccm 30prozentiger Schwefelsäure erhitzt, wobei gleichzeitig Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Aus dem klaren, wässrigen Destillat, das schwach sauer reagierte, wurde mit Äther ein gelbes Öl extrahiert, das bald kristallinisch erstarrte, gegen Permanganat aber beständig war. Der Schmelzpunkt war unscharf und lag zwischen 72° und 80°. Die Säure wurde über das Chlorid ins Amid verwandelt, das bei 152° bis 154° schmolz. Eine Mischprobe mit dem Amid der 3, 4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure[1]) von gleichem Schmelzpunktsintervall zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunkts. Durch fortgesetztes Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt auf 166° bis 168° gebracht werden, wo Materialmangel eine weitere Untersuchung unmöglich machte.

Da also bei der Siedetemperatur der 30-proz. Schwefelsäure ausschliesslich die gesättigte Säure entsteht, wurde das Verfahren folgendermassen abgeändert:

b) 0,4 g bicyklisches Amid wurden mit 10 ccm 20proz. Schwefelsäure erwärmt und bei 270 mm Druck ein Wasserdampfstrom durchgeleitet. Das schwach saure Destillat wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat wurde daraus ein gelbes Öl erhalten, das jedoch grosse Mengen Permanganatlösung in der Kälte reduzierte und mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Violettrotfärbung gab. Nach einigem Stehen

[1]) Siehe Seite 45.

in einer Kältemischung erstarrte das Öl zum grössten Teil. Die Kristalle wurden auf Ton gegeben und zeigten dann vollständige Übereinstimmung mit der bei a) (Seite 43) erhaltenen 3,4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure. In der geringen öligen Beimengung war also die 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäure enthalten, jedoch in so kleinen Mengen dass zur Isolierung derselben keine Aussicht bestand.

Zur Umlagerung des bicyklischen Produkts in das Benzolderivat wurden 0,15 g 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid mit 10 ccm 15-proz. Schwefelsäure solange unter Rückfluss gekocht, bis sich eine Probe des Öls in Alkali klar löste. Beim Erkalten kristallisierte die 3,4-Dimethyl-phenyl-1-essigsäure aus und wurde durch Umkristallisieren aus 15-prozentiger Schwefelsäure und Wasser gereinigt. Es konnte jedoch ebensowenig, wie aus dem Kondensationsprodukt (vergl. Seite 45) eine einheitliche Säure erhalten werden. Dass beide identisch sind, konnte mittels Mischprobe nachgewiesen werden, wobei keine Schmelzpunktserniedrigung eintrat.

3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamid und Natronlauge.

1. 0,2 g bicyklisches Amid wurden mit 20 ccm 5 prozentiger Natronlauge $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Beim Ansäuern der kalten, alkalischen Lösung wurde eine ölige Ausscheidung erhalten, die mit konzentrierter Schwefelsäure violettrote Färbung gab.

2. 0,15 g bicyklisches Amid wurden mit 15 ccm 5-prozentiger Natronlauge unter Rückfluss $^3/_4$ Stunden gekocht.

3. 0,15 g bicyklisches Amid wurden mit 15 ccm 5-prozentiger Natronlauge unter Rückfluss $1^1/_2$ Stunden gekocht.

Bei Versuch 2 und 3 wurden beim Ansäuern ölige Ausfällungen erhalten, die mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Farbe hervorbrachten, die sich jedoch

von der reingelben Farbe, welche die ölige 3,4-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure in konzentrierter Schwefelsäure hervorbringt (vergl. Seite 37) durch einen Stich ins Bräunliche unterschied. Die gelbe Lösung dunkelte bald von oben nach unten nach.

Gegen Permanganat erwiesen sich die öligen Säuren vom Versuch 1, 2 und 3 als unbeständig.

Verhalten des 3,4-Dimethylnorcaradiëncarbonsäureamids gegen Wasser bei höherer Temperatur.

1. 0,2 g bicyklisches Amid wurden mit 5 ccm Wasser in ein evakuiertes Bombenrohr eingeschmolzen und während 5 Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand neben der wässerigen Lösung aus einer bräunlichen öligen Masse, die ungesättigt reagierte, mit konzentrierter Schwefelsäure Gelbfärbung hervorrief (von der gleichen Nuance, wie die der öligen Ausfällungen der Versuche 2 und 3 auf Seite 44).

2. 0,5 g bicyklisches Amid wurden mit 10 ccm Wasser in der gleichen Weise wie oben auf 180—190° erhitzt. Aus der gelben, wässerigen Lösung liess sich mit Schwefelsäure eine ölige Säure ausfällen, die jedoch nicht kristallisierte und im Verhalten gegen Permanganat und Schwefelsäure die gleichen Eigenschaften zeigte, wie oben beim 1. Versuch für das ölige Produkt angegeben wurde.

3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure.

Bei der Verseifung des Kondensationsprodukts mit Schwefelsäure wurde in der Hauptsache statt der 3,4-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäure die 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure erhalten.

Zu ihrer Darstellung erwies sich folgendes Verfahren für zweckmässig:

Methylester, bei der Siedetemperatur des o-Xylols dargestellt, wurde mittels Ammoniak vom o-Methylhydrozimtsäureester befreit. (Genaue Angaben siehe Seite 41).

10 g des so gereinigten Esters wurden mit der 30fachen Menge 50prozentiger Schwefelsäure unter Rückfluss 40 Stunden gekocht. Das Stossen der Flüssigkeit wurde durch Einleiten von Kohlensäure durch ein Kapillarrohr vermieden. Das Ganze wurde über Nacht auf Eis gestellt, wobei das obenauf schwimmende Öl zu festen Kristallklumpen erstarrte. Die Kristalle wurden abgesaugt, in Äther gelöst und die Ätherlösung mit Natronlauge ausgeschüttelt, wobei die Säure als Natronsalz in Lösung ging, während der noch unverseifte, anhaftende Ester im Äther gelöst blieb. Die Natronsalzlösung wurde mit Eis gekühlt und solange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe des Permanganats eine Stunde stehen blieb. Dann wurde vom Braunstein abfiltriert, die Säure aus dem Natronsalz mittels Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, wobei sie sich in Kristallflocken ausschied. Bei verschiedenen Darstellungen schwankte die Ausbeute zwischen 65% bis 83%. Die Säure schmolz sehr unscharf, nämlich zwischen 53° und 65°.

Es wurde zunächst versucht, sie durch Umkristallisieren zu reinigen. Beim Umkristallisieren aus Wasser ging der Schmelzpunkt der Säure sehr langsam in die Höhe. Erst bei Verwendung eines grossen Überschusses von Wasser, also unter grossem Verlust, wurden höhere Schmelzpunkte erreicht. Aber auch hier wurden bei zweimaligem Umkristallisieren erst 86° erreicht, doch sinterte das Produkt schon bei 78°. In Ligroin ist die unreine Säure sehr löslich; in reinerem Zustand ist sie darin jedoch weniger löslich. Bei 6-maligem Umkristallisieren daraus wurde sie in Kristallblättchen erhalten, die bei 100° schmolzen, doch dürfte der richtige Schmelzpunkt noch einige Grad höher liegen.

Die unreine Säure vom Schmelzpunkt 53—65° wurde in bekannter Weise ins Amid verwandelt. Das Amid, das unscharf bei 154° schmolz, lieferte beim Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkt 83—97°; es wird also durch die Überführung ins Amid eine Reinigung der Säure bewirkt. Beim Umkristallisieren zeigte das Amid die gleichen un-

angenehmen Eigenschaften, wie die Säure. Bei 7-maligem Umkristallisieren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt (160° bis)[1]) 165° erreicht, bei 5-maligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol (164° bis) 172°.

Es wurden ferner einige Metallsalze der Säure dargestellt; das Kupfer-, Blei- und Zinksalz z. B. sind unlösliche amorphe Pulver. Das Kalzium- und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich, waren aber nicht zur Kristallisation zu bringen.

Die Säure destilliert unzersetzt bei 12 mm Druck zwischen 170—180°, schmilzt aber dann ebenfalls unscharf zwischen 72—82°.

Es wurde versucht, durch fraktionierte Wasserdampfdestillation eine Trennung herbeizuführen: Es wurden vier gleiche Fraktionen aufgefangen und aus jeder die Säure mittels Äther extrahiert:

Die Säure aus dem 1. Destillat schmolz bei (46° —) 62°,
„ „ „ „ 2. „ „ „ (54° —) 68°,
„ „ „ „ 3. „ „ „ (60° —) 73°.

Eine Trennung lässt sich damit also, wenn nicht sehr grosse Substanzmengen zur Verfügung stehen, nicht durchführen. Endlich wurde versucht, durch fraktionierte Ausfällung des Ammoniumsalzes die Säure in grösserer Reinheit zu bekommen:

1,5 g Säure wurden in Äther gelöst und mit derjenigen Menge ätherischen Ammoniaks langsam versetzt, die zur Ausfällung von einem Drittel der Säure als Ammonsalz nötig ist. Nach dem Abfiltrieren des kristallinischen Salzes wurde diese Operation noch zweimal ausgeführt. Aus den einzelnen drei Fraktionen wurde die Säure durch Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt. Die einzelnen Fraktionen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Die 1. Fraktion schmolz bei 65—72°,
„ 2. „ „ „ 67—76°,
„ 3. „ „ „ 68—76°.

[1]) Die in Klammern stehenden Temperaturen geben den Punkt an, bei welchem die Säure zu sintern beginnt.

Eine Reinigung war hiedurch also nicht bewirkt worden.

Dass die Unreinheit der Säure, sowie des Amids durch Isomere verursacht wird, beweist die Analyse des unreinen Amids vom Schmelzpunkt 154°, die gut mit der Theorie übereinstimmt:

0,1372 g Subst.; 0,3704 g CO_2; 0,1005 g H_2O.

0,0952 g Subst.; 7,2 ccm N (bei 21°, 745 mm).

Der Stickstoff wurde über 1:1 Kalilauge aufgefangen.

Berechnet: C = 73,56; H = 8,05; N = 8,61.

Gefunden: C = 73,63; H = 8,21; N = 8,61.

Es konnte deshalb zur Ortsbestimmung der Substituenten keine reine 3,4-Dimethylphenyl-1-essigsäure verwendet werden:

4,8 g der unreinen Säure, die jedoch keine o-Methylhydrozimtsäure mehr enthielt (vergl. Seite 45), wurden in Natronlauge gelöst und auf dem siedenden Wasserbade solange mit einer 3 prozentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis bei weiterem Zusatz die rote Farbe des Permanganats eine Stunde stehen blieb, was bei Zusatz von 900 ccm erreicht wurde. Der geringe Überschuss von Permanganat wurde mit schwefliger Säure entfernt, vom Braunstein filtriert und die Natronsalzlösung eingeengt. Die Säure wurde daraus mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Durch wiederholtes Erxtrahieren mit Äther wurden 4,3 g Oxydationsprodukt daraus gewonnen, das sich zwischen 188 bis 228° unter deutlichem Aufschäumen zersetzte.

Aus dem Oxydationsprodukt wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser verschiedene Säuregemenge erhalten.

Der in Wasser am schwersten lösliche Anteil schmolz bei 270—320°, die Hauptmenge dagegen, in Wasser leicht löslich, zersetzte sich bei 195°.

2,2 g der in Wasser schwer löslichen oxydierten Säure wurde mit Permanganat in der üblichen Weise bei Wasserbadtemperatur oxydiert. Es wurden hierbei 0,9 g einer in Wasser leicht löslichen Säure erhalten, die zwischen 210—222° schmolz.

Ein Teil der schwerlöslichen Säure vom Schmelzpunkt 270—320° wurde aus Wasser zweimal umkristallisiert; sie schmolz dann bei 315—320°.

0,3 g hiervon wurden auf dem Wasserbade, in Methylalkohol suspendiert, mittels gasförmiger Salzsäure verestert und das in schönen, farblosen Nadeln kristallisierende Reaktionsprodukt 3mal aus 50prozentigem Methylalkohol umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt lag bei 71—72°.

Das Zwischenprodukt der Oxydation ist also offenbar identisch mit der 1-Methyl-2,5-terephtalsäure, deren Schmelzpunkt bei 325—330° angegeben ist. Der Schmelzpunkt ihres Dimethylesters ist bei 73—74° angegeben.

Eine Analyse dieser Säure oder ihres Dimethylesters musste aus Materialmangel unterbleiben.

Das in Wasser leicht lösliche Oxydationsprodukt konnte durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden. Es lag eben ein Gemenge vor, das in Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton u. s. w. zwar löslich war, sich daraus aber nicht mehr abschied. Beim Konzentrieren der Lösungen wurden Säuregemenge von der gleichen Unreinheit erhalten.

Am aussichtsreichsten war das Umfällen der Säure in Acetonlösung mittels Benzol, doch war dieses Verfahren sehr verlustreich. Die Säure schmolz so gereinigt bei 218°, sinterte jedoch einige Grad zuvor. 2-mal über das Bariumsalz gereinigt, wurde als Schmelzpunkt 221° erreicht, doch auch hier sinterte die Säure deutlich schon 10 Grade zuvor.

Endlich wurde die Säure ins Anhydrid verwandelt, und zwar 0,5 g der Säure vom Schmp. 210—222° mit 2 g frisch destilliertem Acetylchlorid. Das Rohanhydrid wurde 2-mal mit Benzol ausgekocht und schmolz dann bei 155—158°. (Schmp. des Trimellithsäureanhydrids 157—158°)[1]).

Zur Analyse wurde die unreine Trimellithsäure in ihr Silbersalz verwandelt:

I. 0,2824 g Subst. 0,1644 g Ag (durch Glühen erh.)

---

[1]) Ann. **166**, 340.

Berechnet für $Ag_3(C_9H_3O_6)$: Ag = 60,99.
Gefunden: Ag = 58,22.

II. 0,1880 g Subst. 0,1454 AgCl[1]) = 0,1094 Ag.
Berechnet für $Ag_3(C_9H_3O_6)$: Ag = 60,99
Gefunden: Ag = 58,21.

Das verwendete Silbersalz ist wahrscheinlich ein Gemenge von Silbersalzen einer Benzoldicarbonsäure, einer Monomethylbenzoldicarbonsäure und einer Benzoltricarbonsäure.

Die Silbersalze dieser 3 Arten von Säuren, die aus der Dimethylphenylessigsäure durch Oxydation entstehen können, haben folgenden Silbergehalt:

Benzoldicarbonsäure (Isophtalsäure) 56,81% Ag.

Monomethylbenzoldicarbonsäure (1-Methyl-2-5-terephtalsäure) 54,79% Ag.

Benzoltricarbonsäure (Trimellithsäure) 60,99% Ag.

Das Auftreten der 1-Methyl-2,5-terephtalsäure im Zwischenprodukt wurde schon erwähnt (Seite 49).

Die Beobachtung, dass während der Oxydation von einem Teil der Trimellithsäure eine Carboxylgruppe wegoxydiert wird, sodass Isophtalsäure entsteht, wurde früher auch schon gemacht (vergl. G. Krinos Ber. **10**, 1494).

Reduktion der Δ-isomeren 3,4-Dimethylcycloheptatriëncarbonsäuren mit Wasserstoff und Platinmohr.

3,4-Dimethylcycloheptancarbonsäure.

Die zur Reduktion verwendete Säure wurde auf folgende Weise dargestellt:

Methylester, bei Siedetemperatur des o-Xylols erhalten, wurde zunächst vom o-Methylhydrozimtsäureester befreit[2]) und dann durch Kochen mit 25prozentiger methylalkoholischer Kalilauge verseift. Das hiebei erhaltene Kaliumsalz der Säure wurde mit Schwefelsäure zerlegt und die in Freiheit gesetzte Säure mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet.

[1]) Bei Analyse II wurde das Silbersalz wiederholt mit rauchender Salpetersäure eingedampft und mit Salzsäure als AgCl gefällt.

[2]) Vergl. Experimenteller Teil, Seite 45.

1 g der beim Verdampfen des Äthers erhaltenen sirupartigen Säure wurde in 40 ccm absolutem Äther gelöst und mit 0,5 g Platin[1]) versetzt. Das Reaktionsgefäss war mit einem langen Kugelkühler und einem Einleitungsrohr für Wasserstoff versehen, die mittels Glasschliff in den Hals des Kolbens eingedichtet waren.

Nachdem nun der Äther auf einem Wasserbade zum Sieden erhitzt worden war, wurde durch das Einleitungsrohr ein lebhafter Strom Wasserstoff eingeleitet. Derselbe wurde aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und musste nacheinander zwei Waschflaschen mit konzentrierter, saurer Permanganatlösung, je eine Waschflasche mit Kalilauge, Schwefelsäure, Natronkalk und Chlorkalzium passieren. Da der Wasserstoff beträchtliche Mengen Äther mit fortreisst, musste von Zeit zu Zeit Äther bis zum ursprünglichen Volum nachgefüllt werden.

Da auch bei 70 stündigem Einleiten von Wasserstoff die Säure immer noch Permanganat entfärbte, wurde die Reduktion unterbrochen, der Äther abdestilliert, das ölige Reaktionsprodukt in Soda gelöst und in der Kälte mit soviel 3prozentiger Permanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe gerade stehen blieb. Der Braunstein wurde durch Filtrieren entfernt, die Säure aus ihrem Natriumsalz mittels Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert, und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers erhielt man ein öliges Produkt, das von der Reinigung mit Permanganat her viel Essigsäure enthielt. Diese wurde im Vakuumexsiccator über festem Kali entfernt.

Da das nun geruchlose Produkt auch in einer Kältemischung nicht erstarrte, wurde es in der bekannten Weise über das Chlorid ins Amid übergeführt. Es wurden nur 0,32 g unreines Amid erhalten (etwa 21 %), das erst bei fünfmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen konstanten

[1]) Das Platinmohr wurde nach O. Löw, Ber. **23**, 289 (1890), hergestellt. Jedoch wurde die Masse erst nach mehrstündigem Stehen filtriert, wodurch vermieden wurde, dass sie kolloidal durchs Filter ging.

Schmelzpunkt bei 155—156° hatte. Gegen Permanganat war es in der Kälte vollständig beständig, in konzentrierter Schwefelsäure eingetragen zeigte es keine Spur von Färbung.

Da inzwischen von Willstätter und Hatt[1]) eine Veröffentlichung über ein neues Reduktionsverfahren erschien, wurde versucht, jenes Verfahren auch auf unsere ölige Säure zu übertragen:

2 g der öligen Säure, auf die gleiche Weise wie oben beschrieben, dargestellt, wurden in 20 ccm Eisessig mit 0,7 g Platin[2]) als Katalysator reduziert. Der hiezu benötigte Wasserstoff wurde wie oben (Seite 51) gereinigt, nur wurde er diesmal in einem Glaszylinder, der den Verbrauch an Wasserstoff in Cubikzentimetern abzulesen gestattete, über alkalischer Natriumhydrosulfitlösung aufgefangen und von hier aus in den Reaktionskolben geleitet, aus dem vorher durch Evakuieren alle Luft entfernt worden war. Das Reaktionsgefäss wurde während der Reduktion mittels Exzenters geschüttelt. Im Laufe von 2 Stunden wurden 750 ccm Wasserstoff absorbiert (Theorie: 816 ccm). Von diesem Zeitpunkt an verlief die Reduktion wesentlich langsamer. Im ganzen wurden 890 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die Eisessiglösung wurde dann vom Platin abfiltriert und in einer flachen Schale im Vakuumexsiccator über festem Kali von der Essigsäure befreit. Die ölige Säure, die in unreinem Zustand einen Geruch besass, der an Valeriansäuregeruch erinnerte, verbrauchte zu ihrer Reinigung nur 1 $^1/_2$ ccm Permanganatlösung. Sie war also fast ganz frei von ungesättigten Produkten, und wurde in einer Ausbeute von 87 % erhalten. Sie wurde ebenfalls ins Amid verwandelt.

Zur Reinigung wurde dieses 4 mal aus 25prozentigen Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 155—156°:

0,1215 g Subst. 0,3158 g CO_2; 0,1246 g H_2O.
0,1216 g Subst. 8,8 ccm N (bei 19° und 758 mm).

---

[1]) Ber. **45**, 1471 (1912).

[2]) Auf die gleiche Weise hergestellt, wie beim vorigen Versuch.

Der Stickstoff wurde über 1:1 Kalilauge aufgefangen.

$C_{10}H_{19}NO$; Mol. Gew. 169,20.

Berechnet: C = 70,92; H = 11,34; N = 8,28.

Gefunden: C = 70,89; H = 11,50; N = 8,44.

Das Amid vom Schmp. 155 – 156° wurde mit Schwefelsäure verseift, wobei die reine Säure als schwachgelbliches geruchloses Öl erhalten wurde. Wiederum ins Amid verwandelt ergab dieses sogleich den richtigen Schmelzpunkt von 155 – 156°.

Lebenslauf.

Ich, Karl Sator, katholischer Konfession, wurde am 22. Juli 1888 zu Würzburg als Sohn des Oberlokomotivführers Adolf Sator und seiner Frau Babette, geb. Fleischmann, geboren.

Nach vierjährigem Volksschulbesuche kam ich an das humanistische Gymnasium Würzburg; nach drei Jahren trat ich in die vierte Klasse des Realgymnasiums Würzburg ein, das ich im Juli 1908 mit dem Reifezeugnis verliess. Seit dem Wintersemester 1908 studierte ich Chemie an der Universität Würzburg. Am 29. April 1910 bestand ich das anorganische Verbandsexamen, am 11. Januar 1911 das organische. In der Zeit vom April 1911 bis März 1913 führte ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Buchner im Chemischen Laboratorium der Universität Würzburg meine Arbeit aus.

Meine Lehrer an der Universität waren: Buchner, Hilb, Kraus, Manchot, Medicus, Tafel, Wien.

Die mündliche Prüfung fand am 12. Juni 1913 statt.